

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-186517

(43)公開日 平成5年(1993)7月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/14	M G L	7167-4 J		
299/00	M R N	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 7 頁)

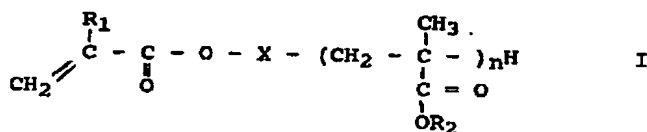
(21)出願番号	特願平4-174041	(71)出願人	390009128 レーム ゲゼルシャフト ミット ベシユ レンクテル ハフツング ドイツ連邦共和国ダルムシュタット キル シエンアレー 17-21
(22)出願日	平成4年(1992)7月1日	(72)発明者	フォルカー ケルシャー ドイツ連邦共和国 ラインハイム ヴァル トシュトラーク 58
(31)優先権主張番号	P 4 1 2 1 8 1 1. 6	(72)発明者	ヴェルナー ジオル ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット-エ ーベルシュタット ゲールデラーヴェーク 17
(32)優先日	1991年7月2日	(74)代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54)【発明の名称】 マクロ単量体及びくし型重合体の製法

(57)【要約】

【化1】

【目的】 一般式 I :



[式中R<sub>1</sub>は水素又はメチルを表し、Xは二端遊離基を表し、かつR<sub>2</sub>は炭素原子1~40個を有するアルキル基を表し、但しnはマクロ単量体Iの分子量が範囲500~100000ダルトンであるように決められてい

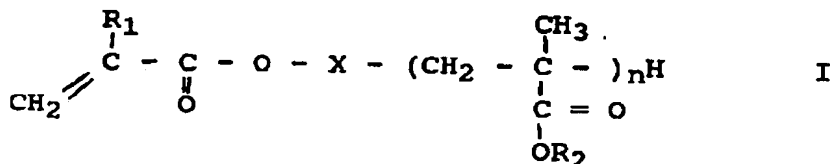
る]のマクロ単量体を製造する方法。

【構成】 単量体エステルをヒドロキシル基末端ポリアルキルメタクリレートとエステル交換する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式I:

\* 【化1】



〔式中R<sub>1</sub>は水素又はメチルを表し、Xは二端遊離基を表し、かつR<sub>2</sub>は炭素原子1〜40個を有するアルキル基を表し、但しnはマクロ単量体Iの分子量が範囲50

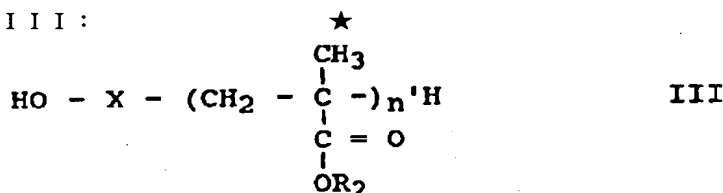
※0〜100000ダルトンであるように決められてい  
る〕のマクロ単量体を製造する方法において、式II:

【化2】



〔式中R<sub>3</sub>は炭素原子1〜8個を有するアルキル基を表す〕の単量体エステルを式III:

★ 【化3】



〔式中X及びR<sub>3</sub>は前記のものを表し、但しn'はアルコールHOR<sub>3</sub>の脱離下にnと一致する〕のヒドロキシル基末端ポリアルキルメタクリレートとエステル交換して式Iの化合物を形成することを特徴とするマクロ単量体の製法。

【請求項2】 エステル交換触媒としてオルトチタン酸エステルを使用することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 エステル交換触媒としてチタン酸イソプロピルを使用することを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項4】 請求項1記載のマクロ単量体を使用することを特徴とするくし型重合体の製法。

【請求項5】 請求項1の方法でエステル交換に使用した単量体が形成すべきくし型重合体の少なくとも10重量%であることを特徴とする請求項4記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリアルキルメタクリレートマクロ単量体の製法及びくし型重合体を製造するためのその使用に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 マクロ単量体は定義的には重合可能な、とくにラジカル重合可能な末端基を有する分子量範囲500〜約100000、とくに範囲2000〜50000の重合体である。マクロ単量体の製造は文献に詳しく記載されている〔P. F. Rempp, E. Franta, Adv. Polym. Sci. 58, 1 (198

☆4); K. Albrecht, W. Wunderlich, Angew. Makromol. Chem. 145/146, 89~100 (1986); H. Mark及びその他 Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 2nd Ed. Vol. 9, 195~204, J. Wiley & Sons (1987); P. Rempp, E. Franta, P. Masson 及び P. Lutz, Progr. Colloid & Polymer Sci. 72, 112~118 (1986); P. Rempp及びその他 Makromol. Chem., Rapid Commun. 3, 499~504 (1982); T. Corner, Advances in Polymer Science 62, 95~141 (1984), Paul F. Rempp 及び Emile Franta, Advances in Polymer Science 58, 1~50 (1984); Yves Gnanou, Pierre Lutz, Makromol. Chem. 190, 577~588 (1989), Y. Tsukahara及びその他, Macromolecules 22, 1546~1552 (1989), Y. Tsukahara及びその他, Polym. J. 21, 377~391 (1989), ドイツ国特許第2723905号明細書〕。

【0003】 周知のように、マクロ単量体はアニオン系及びカチオン系の“リビング重合”及びラジカル重合を介して得られ、その際に重合可能な末端基が通常は開始の際に又は連鎖切断の際に導入されるかもしくは引き続

く化学反応により導入される。

【0004】“基転移重合”法 (GTP; H. F. Mark 及びその他, Encyclopedia of Polymer Science and Technology 2nd Ed. Vol. 7, 580~588, J. Wiley & Sons, 1987 参照) がマクロ単量体を製造するための他の重要な可能性を提供する。

【0005】分子量の測定はゲル透過性クロマトグラフィにより行う (H. F. Mark 及びその他, Encyclopedia of Polymer Science and Technology 2nd Ed. Vol. 10, 1~19, D. Wiley & Sons, 1987 参照)。

【0006】ガラス転移温度  $T_g$  の測定は文献に記載の方法により行う (E. A. Turi, Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press 出版, New York 1981 もしくは Vieweg-Esser, Kunststoff-Handbuch Vol. IX, Polymetacrylate, pp. 333~340, Carl Hanser Verlag 出版, 1975, )。

【0007】ドイツ国特許第 3902653 号明細書にはアクリレートをベースとするエラストマーが記載されており、このエラストマーは少なくとも 40 重量% かつ 100 重量% までがアクリレート単量体 50~95 重量% 及びマクロ単量体から構成されている 50000 ダルトンより大きな分子量を有する共重合体 1 種又は数種より成り、前記マクロ単量体はビニル基と、それと共有結合しているアクリレート及びメタクリレート及び場合により置換されているスチレンから選択されるポリビニル単位より成り、ガラス温度  $T_g$  少なくとも 60℃ 及び分子量 500~100000 ダルトンを有する。

\* 【0008】くし型重合体の製法はヨーロッパ特許第 357036 号明細書に記載されている。同様にくし型構造を有するグラフト重合体はドイツ国特許第 2723905 号明細書に単量体の非常に狭い分子量分布のものが記載されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】一般に、技術水準から予測することのできるようなマクロ単量体の製法は、明白な化学的機構によりまず始めに、反応性のもしくは活性化可能な基を有する生成物をもたらす、該生成物は場合により常用の有機反応に基づいて化学的に変性することができる (従って固有のマクロ単量体を形成する)。バリエーションの幅は、主に反応性もしくは活性化可能な基により、しかし又ある程度までは単量体単位の特性と一緒に成って決まる。例えば、OH-基がそのような反応性の基として機能し、この基は重合可能な単位を含有する好適なアシル化剤、例えばイソシアネート置換された (メタ) アクリル酸アルキルエステルで又は (メタ) アクリル酸アンヒドリドで単量体末端基に変換される。有機合成から知られているようにアシル化系は比較的反応性であり、一般に、たいいていの場合には不活性媒体中で注意深く制御して反応させる必要があり、そうしたとしても副反応を十分に排除することはできない。

【0010】それ故、マクロ単量体を可能な限り慎重にかつ良好な収率で製造することのできる方法を見出すという課題が生じた。

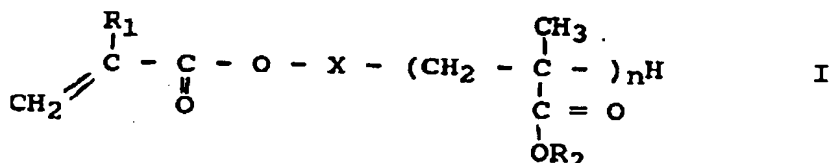
【0011】

【課題を解決するための手段】ところで、特定のマクロ単量体型が本発明により極めて有利に得られることが判明し驚異的であった。

【0012】従って、本発明は、一般式 I :

【0013】

【化 4】



【0014】[式中  $\text{R}_1$  は水素又はメチルを表し、X は二端遊離基を表し、かつ  $\text{R}_2$  は炭素原子 1~40 個を有するアルキル基を表し、但し  $n$  はマクロ単量体 I の分子量が範囲 500~100000 ダルトンであるように決

※められている] のマクロ単量体を製造する方法に関し、その際、式 II :

【0015】

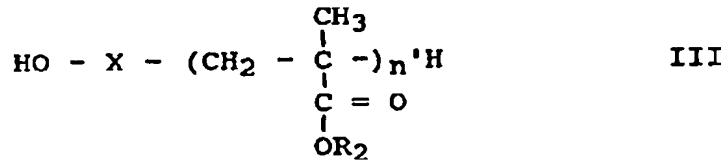
【化 5】



【0016】[式中  $\text{R}_3$  は炭素原子 1~8 個を有するアルキル基を表す] の単量体エステルを式 III :

★ 【0017】

【化 6】

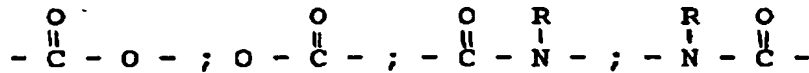
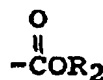


【0018】〔式中X及びR<sub>2</sub>は前記のものを表し、但しn' はアルコールHOR<sub>2</sub>の脱離下にnと一致する〕のヒドロキシル基末端ポリアルキルメタクリレートとエステル交換して式Iの化合物を形成する。

【0019】本発明方法の結果は、式IもしくはIII中のエステル基

【0020】

【化7】



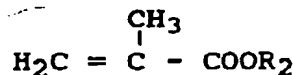
【0024】〔式中Rは水素又は炭素原子1～8個を有するアルキル基を表す〕の官能基又はフェニル基により中断されていてよい。

【0025】I式のマクロ単量体はくし型重合体に変換 ※

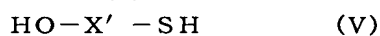


【0027】〔式中R<sub>1</sub>' は炭素原子1～40、殊に1～24個を有するアルキル基を表し、かつR<sub>1</sub>' は水素又はメチルを表す〕の(メタ)アクリル酸と開始剤INの存在において共重合することである。重合は塊状重合として又は殊に溶液重合として例えば酢酸ブチルのようなエステル中で実施する。開始剤INの添加は常用量で、殊に少量ずつ例えば合計0.01～0.5重量%、特に約0.1重量%を例えば脂肪族溶剤又は単量体中に溶解させて行う。

【0028】A. ヒドロキシル基末端ポリアルキルメタ ★



【0031】〔式中R<sub>2</sub>は前記のものを表す〕の単量体を撹拌機、冷却ジャケット、還流冷却機、温度計及び滴加装置を備えた常用の重合反応器中で好適な温度に一標準値としては約90±5℃である一加熱し、その際に例えばアルゴン、窒素等のような保護ガス下に作業すると有利である。所定の温度に達したら、連鎖Xが前記のものを表しかつ末端OH基を有する二官能性剤HX-OHを添加し、例えば式V：



\* 【0021】が作用されないかもしくは無視しうるほど僅かしか作用されるにすぎないのでなお一層驚異的である。

10 【0022】殊に、二端遊離基Xは少なくとも2個から30個までの炭化水素連鎖を表し、有利にS架橋基によって直接Iの重合体部分に結合しており、その際場合により9個までの炭素がエーテル酸素により換えられていてよい。更に、基X中で連鎖は式：

【0023】

【化8】

※することができ重要である。優れた方法はI式のマクロ単量体を式VI：

【0026】

【化9】

VI

★クリレートIIIの製造

30 重合体IIIの製造は技術水準のラジカル重合法により行うと有利である(H. Rauch-Puntigam, Th. Voelker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer-Verlag, Berlin, 1967)。

【0029】例えば、一般式IV：

【0030】

【化10】

IV

☆〔式中X' は場合により1個又は9個までのエーテル酸素原子架橋基により遮断されており、場合によりアルキル置換されており、場合により環状の、連鎖中に炭素原子2～20個、特に2～12個を有するアルキレン基を表し、但しそれぞれ2個のヘテロ原子の間には少なくとも2個の炭素原子が存在すべきである〕に相当する。その際に、アルキル置換基は炭素原子1～6個を有する。

【0032】それ故、V式の化合物は第二もしくは環式アルコールとも表しうる。V式の化合物としては例えば

☆50

2-メルカプトエタノール、3-メルカプトプロパノール、4-メルカプトブタノール、トランス-2-メルカプトシクロヘキサノールが挙げられる。予め装入したI V式の単量体化合物に対して0.5~10モル%の量の二官能性の、ヒドロキシ基を含有する薬剤を添加した後で、有利に僅少量の単量体I V中に単量体に対して0.001~0.2重量%の量で溶解した開始剤I Nを添加することにより重合を開始する。

【0033】この場合開始剤I Nとして、温度 $45 \pm 5^\circ\text{C}$ で10時間で半分に分解するようなものを使用すると有利である(H. F. Mark及びその他、Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 2nd Ed., Vol. II, 2頁, J. Wiley & Sons; J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook 3rd. Ed. II/1. J. Wiley & Sons 1989)。例えばt-ブチルペルアシル化合物、例えばt-ブチルペルネオデカネート、t-アミルペルネオデカノエート、t-ブチル-2, 2-ジエチルペルブチレート、ジエチルペルオキシジカーボネート等が挙げられる。

【0034】一般に、重合はただちに開始し、その際反応器中の温度は通常強く上昇し、例えば範囲 $95 \sim 98^\circ\text{C}$ に達する。内部温度が再度低下するのを待つと有利であり、次に有利に2つの滴加漏斗から数時間、例えば4時間で、I V式の単量体中に溶解した更に少量の選択した開始剤I N及び更に少量のV式の化合物を添加する。添加の際に、温度を範囲 $94 \sim 98^\circ\text{C}$ に、次いで約20分間 $96 \sim 98^\circ\text{C}$ に保持すると有利である。引き続き最終重合段階を開始するが、その際に更に、殊にトルエンのような好適な溶剤中の開始剤I Nを数時間例えば4時間で滴加する。最後に、例えば立体障害アミン(HALS)型の安定剤、例えばビス-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルセバケートを常用量で(単量体に対して重量%)、殊にトルエンのような不活性溶剤中に溶解して添加すると有利である。引き続き、室温に冷却し、かつ重合体を固体として、例えばメタノールのような非溶剤で沈殿させることにより取得する。場合により沈殿による単離にあたり、押出機上で排気することによっても固体を取得することができる。しかし又、ヒドロキシル基末端ポリアルキルメタクリレートの製造は簡単に僅少濃度の開始剤(例えばAIBN)を用いてゆっくりと塊状重合することにより[例えばホスタファン: Hostaphan (登録商標名) - Beutelで]行うことができる(例えば $50^\circ\text{C}$ で96時間)。これに関してはドイツ国特許第3902653号明細書又はK. Albrecht及びその他著、Makromol. Chem. 145/146, 89~100(1986)を参照することができる。

【0035】他の重合法、例えば溶液重合も可能であ

り、その際に常に、使用する開始剤と使用する調節剤との比が範囲 $1:10 \sim 1:10000$ (特に $1:20 \sim 1:1000$ )であるように注意する(重量部)。

【0036】B. I式のメタクリロイル末端マクロ単量体の製造

I式のマクロ単量体を製造するにあたり、攪拌機、温度計、水分離器を有する還流冷却器、及び乾燥空気を導入するための沸騰用毛管を備えた丸底フラスコを使用すると有利である。この装置中で所定量のI I I式の化合物を十分な量のI I式の単量体中に溶解する。反応式によれば当モル量の反応成分が相互に反応するが、実際上の観点から過剰量のI I式の単量体の使用が望ましく、それは1.5~1000倍のモル過剰で十分である。ごく僅少過剰のI I式の単量体を使用する場合、付加的に低沸点の芳香族体、アルキル芳香族体又はエステル群類からの溶剤を使用するのが望ましい。単量体成分I Iを同時に反応媒体として使用すると有利であり、即ち化合物I I IをI I式の単量体中で約10~30重量%の割合で使用する。同時に安定剤、例えば4-メチル-2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノールのような立体障害フェノール又は $\alpha$ -フェニレンジアミンのような芳香族ジアミン型のものを使用すると有利である(Ullmanns Encyclopaedie der Techn. Chemie, 第15版、260頁 VC 1978参照)。量としてはI I式の化合物に対して1.5~0.5重量%が挙げられる。一般に、反応混合物を、水がもはや分離しなくなるまで沸騰加熱して行う。次に、エステル交換触媒、殊にオルトチタン酸エステル(英国特許第960005号明細書、英国特許第962928号明細書参照)、特に式 $\text{VI: Ti(OR)}_4$  (V I) [式中R<sub>i</sub>は炭素原子1~20個、特に1~6個を有するアルキル基を表す]のもの、特にチタン酸イソプロピルを化合物I Iに対して0.1~5重量%、殊に0.5~1.5重量%を加えると有利である。引き続き、再度数時間、例えば約3時間沸騰加熱すると有利であり、その後約 $85^\circ\text{C}$ に冷却し、かつ僅少量の水を使用触媒の約1.7倍滴加する。バッチを冷却後、例えば圧濾器を介して濾過し、かつ生成した沈殿を除去する。そうすることにより澄明な無色の濾液を例えば反応蒸発器を用いて濃縮乾固することができる。例えばアセトンのような好適な溶剤中に溶解し、かつ多量の、例えば使用した単量体の4倍の水中に滴加して沈殿させることにより更に精製することができる。析出する物質を吸引濾取し、かつ例えば大気乾燥箱中、約 $60^\circ\text{C}$ で乾燥させることができる。

【0037】C. くし型重合体を製造するためにI式のマクロ単量体の使用

くし型重合体を合成するために保護ガス導管、冷却ジャケット、温度計及び攪拌抵抗測定機を備えた攪拌反応器を使うと有利であり、その際アルゴンのような不活性保

護ガス下に作業すべきである。反応器にI式の単量体10～90重量部（殊に15～50重量部、特に20～40重量部）を例えば酢酸ブチルのような好適な不活性溶剤中のVI式の単量体約90～100重量部（殊に50～85重量部、特に90～60重量部）とともに加え、かつ開始剤INの分解温度まで、t-ブチルペルネオデカノエートの場合例えば50℃に加熱する。

【0038】ところで、開始剤INは不活性溶剤中の約75%の溶液で1回で又は少量づつ加えると有利である。反応器中の温度は冷却により60℃以下に保持する。ドイツ国特許第3902653号明細書を参照して重合を進行させる。計約8時間の重合後にHALS型安定剤の有利な添加により重合を終結させ、次に重合体を例えば多量のメタノールで沈殿させるか又は場合により押出機中で排気処理することにより単離することができる。

メチルメタクリレート780.0g中に溶解した  
t-ブチルペルネオデカノエート0.4g  
メルカプトエタノール16.0g

その際に反応器中の温度は範囲94～98℃に保持する。その後20分間約96～98℃に保持する。その後、トルエン250g中のt-ブチルペルネオデカノエート0.5gの溶液を4時間で96～98℃で配量する（最終重合）。最後に、トルエン250g中のチヌヴィン（Tinuvin：登録商標；以下省略）0.02gを安定化のために添加し、室温に冷却し、かつメタノール中で沈殿させることにより固体として取得する。例えば無色の脆性の重合体660gが得られる。J=11.3ml/g

B. I式のメタクリロイル末端マクロ単量体の製造  
例B-1～B-3

使用した装置：攪拌機、温度計、水分離器を備えた還流冷却器及び乾燥空気を導入するための沸騰用毛管を備えた21-四首フラスコ

実施：前記の装置中で例Aによる記載量のヒドロキシ末 ※

# \* 【0039】

【実施例】次に本願を実施例により詳説する。

【0040】A. IIII式のヒドロキシル基末端ポリメチルメタクリレートの合成

例A-1：

メチルメタクリレート200gを冷却ジャケット、攪拌機、還流冷却器、滴加漏斗及び温度計を備えた21-反応器中で90℃に加熱する。不活性化のためにアルゴンを導入する。内部温度が90℃に達したら、メルカプトエタノール4gを添加する。メチルメタクリレート10g中に溶解したt-ブチルペルネオデカノエート（脂肪族体中75%）0.04gの添加により重合を開始した。重合はただちに開始し、その際温度は反応器中で5分間で約95～98℃に上昇し、内部温度が再度低下したら2つの異なる滴加漏斗から同時に4時間で配量する：

滴加漏斗1  
滴加漏斗2

※端ポリメチルメタクリレート（表1参照）を記載の（メタ）アクリル酸エステル1000g中の4-メチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール1gと共に溶解し、かつ水がもはや分離しなくなるまで沸騰加熱する。引き続いてチタン酸イソプロピル12mlを加える。更に3時間沸騰加熱し、その後88℃に冷却させ、かつ水20mlを滴加する。完全に冷却した残渣を圧濾器（フィルター層 Seitz S500）を介して濾過することにより生成した沈殿を分離する。澄明で無色の濾液を回転式蒸発器を用いて濃縮乾固する。生成残渣をアセトン700ml中に溶解し、かつI式のマクロ単量体を水4l中に滴加することにより沈殿させる。沈殿物質を濾取し、かつ空気乾燥箱中60℃で乾燥する。

【0041】

【表1】

第 1 表

例	物質の式	反 応 成 分		分子 量		SEC		収 率	末端基含量
		II式の化合物	II式の化合物(g)	MW	MN	U	%		
B-1	III I	メチルメタクリレート	140	20 400	8.910	1.29	78%		1.5%MN =6 600
				11 200	6 420	0.74			
B-2	III I	ブチルメタクリレート	120	20 400	8 910	1.29	100%*	--	
				15 500	6 390	1.43			
B-3	III I	ブチルメタクリレート	100	10 900	5 220	1.08	95%**		2.0%MN =5 000
				11 300	5 540	1.03			

\* 生成物は固体として単離するのではなく、過剰分のアクリル酸ブチルを留去することによって固体顔料約30重量%のアクリル酸ブチル中の生成物の溶液として取得した。

\*\* 濃縮乾固することにより単離する。移注によらずに精製した。

<sup>1</sup>H-NMR: 装置XL 200 Varian, 溶剤としてのCDCl<sub>3</sub>中で測定、内部標準としてテトラメチルシラン、測定温度: 22℃

SEC ("size-exclusion chromatography")

: 装置Walters 150 C、溶離剤: テトラヒドロフラン、

カラム: 架橋したポリスチレン(孔径500Å+10'Å)、測定温度35℃、

PMMA標準試料による検量、流速1ml/in

【0042】C. くし型重合体を合成するためにI式のマクロ単量体の使用

例C-1

保護ガス導管、冷却ジャケット及び攪拌抵抗測定基を備えた攪拌反応器中にアルゴン下に

例B-1によるマクロ単量体96g

アクリル酸ブチル 224g

酢酸ブチル 480g

を予め装入し、かつ51℃に加熱する。

【0043】脂肪族体中のt-ブチルペルオキシネオデカノエート(開始剤として)の75%溶液0.1gを開始するために添加し、3 1/2時間後に更に開始剤0.2gを添加する。反応器中の温度は冷却により60℃以下に保持する。計8時間の重合後に酢酸ブチル500g中チヌヴィン770 0.1gの添加により重合を終結させ、かつ重合体をメタノール15l中で沈殿させることにより単離する。場合により重合体を押出機で排気することにより単離することができる。乾燥後に澄明で、延伸可能な粘稠性の重合体を得られる。

\* 【0044】J=331ml/g

重合体は引張り応力 $\delta_r=11.5$ MPa及び引張り伸び433%( $\epsilon_r$ )を有する。

【0045】例C-2

30 マクロ単量体30重量%及びアクリル酸ブチル70重量%よりなる例B-2によるアクリル酸ブチル中のマクロ単量体溶液327gを酢酸ブチル560gで希釈し、かつアルゴン下に51℃に加熱する。

【0046】重合をt-ブチルペルネオデカノエート

(脂肪族体中75%)を繰返し添加する(開始時に0.2g、40分後に0.2g、60分後に0.2g、80分後に0.2g)ことにより開始する。3時間後に内部温度は約60℃に達する。7時間後に内部温度は再度53℃に低下し、攪拌抵抗は明らかに上昇する。重合を終結させるために酢酸ブチル500g中のチヌヴィン770 0.1gを添加する。メタノール中で沈殿させるために更に500gの酢酸ブチルで希釈する。帯明黄色の、澄明で、粘稠性の重合体を得られる。J=289ml/g、 $\delta_r=9.4$ MPa、 $\epsilon_r=590\%$ 。

\*